


PASTE FOR FILLING THROUGH-HOLE AND PRINTED WIRING BOARD USING THE SAME**Publication number:** JP11181250 (A)**Publication date:** 1999-07-06**Inventor(s):** SUMI YASUSHI; OKUYAMA MASAHICO**Applicant(s):** NGK SPARK PLUG CO**Classification:**

- International: *H05K1/09; C08K3/00; C08K3/08; C08L63/00; H01B1/22; H05K3/40; H05K3/46; H05K1/09; C08K3/00; C08L63/00; H01B1/22; H05K3/40; H05K3/46; (IPC1-7): C08L63/00; C08K3/00; C08K3/08; H01B1/22; H05K1/09; H05K3/40; H05K3/46*

- European:

Application number: JP19970365722 19971222**Priority number(s):** JP19970365722 19971222**Also published as:** JP3444774 (B2)**Abstract of JP 11181250 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the operating efficiency in filling thereof in a through-hole by using the subject paste comprising a metal filler, an inorganic filler and an epoxy resin composition, having a specific viscosity and volatilizing a specific amount at the time of heating and providing a cured product having a specific shrinkage percentage. **SOLUTION:** This paste comprises (A) a metal filler, (B) an inorganic filler and (C) an epoxy resin composition composed of (i) an epoxy resin and (ii) a curing agent.; The paste prepared by compounding 100 pt.wt. component C [90-99.5 pts.wt. component C(i) and 0.5-10 pts.wt. component C(ii)] with 100-1,000 pts.wt. component A and 10-900 pts.wt. component B and providing $\leq 20,000$ P viscosity at 25 deg.C and $\leq 1.0\%$ volatile content by heating in a hole plugging step for a through hole and further $\leq 0.1\%$ shrinkage percentage of the second cured product produced by heating and cooling the first cured product produced by heating in the hole plugging step in a solder reflow step in the longitudinal direction of the through-hole is used to produce a printed wiring board.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-181250

(43)公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

C

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

3/08

3/08

H 0 1 B 1/22

H 0 1 B 1/22

A

H 0 5 K 1/09

H 0 5 K 1/09

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-365722

(22)出願日

平成9年(1997)12月22日

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 墨 泰志

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72)発明者 奥山 雅彦

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

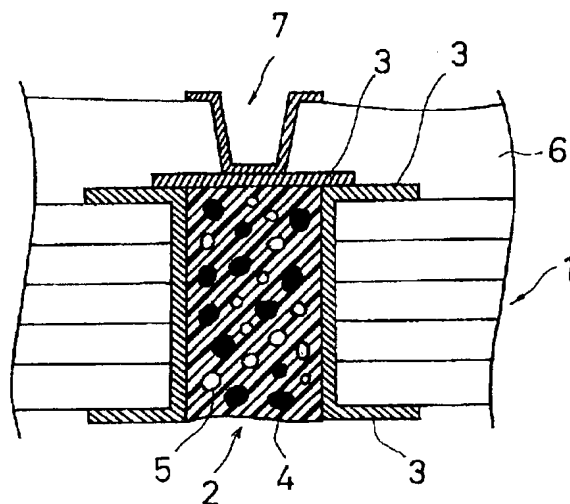
(74)代理人 弁理士 小島 清路

(54)【発明の名称】 スルーホール充填用ペースト及びそれを用いたプリント配線板

(57)【要約】

【課題】 十分な流動性を有し、充填の作業性に優れ、且つ穴埋め工程において生成する硬化体からの銅メッキ層の剥がれ等を生ずることのないスルーホール充填用ペースト及びそれを用いたプリント配線板を提供する。

【解決手段】 金属フィラー、無機フィラー及びエポキシ樹脂組成物からなるペーストを使用する。金属フィラーとしては球状銅粉等を使用する。特に、黒化処理等された銅粉が好ましい。また、無機フィラーとしては球状シリカ等を用いる。更に、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を70～99重量部、ビスフェノールA型及びビスフェノールF型エポキシ樹脂を1～30重量部使用し、このエポキシ樹脂に特定量のイミダゾール系等の硬化剤を添加してエポキシ樹脂組成物とする。尚、穴埋め工程における加熱温度は120～170℃、はんだリフロー工程における加熱温度は230～280℃とすることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プリント配線板のスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペーストにおいて、該ペーストは、金属フィラー、無機フィラー、並びにエポキシ樹脂及び硬化剤により構成されるエポキシ樹脂組成物からなり、該エポキシ樹脂組成物を 100 重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂は 90～99.5 重量部、上記硬化剤は 0.5～10 重量部、上記金属フィラーは 100～1000 重量部、及び上記無機フィラーは 10～900 重量部であって、且つ上記ペーストの 25℃における粘度が 2000 ポイズ以下であり、穴埋め工程における加熱による上記ペーストの揮発分が 1.0%以下であって、上記穴埋め工程における加熱によって生成する第 1 硬化体をはんだリフロー工程において加熱し、冷却することにより生成する第 2 硬化体の、上記スルーホールの長さ方向における収縮率が 0.1%以下であることを特徴とするスルーホール充填用ペースト。

【請求項 2】 上記金属フィラーの平均粒径が 1～20 μm である請求項 1 記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項 3】 上記無機フィラーの平均粒径が 0.1～10 μm である請求項 1 又は 2 記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項 4】 上記無機フィラーの平均粒径 (S_1) と上記金属フィラーの平均粒径 (S_2) との比 (S_1/S_2) が 0.02～0.5 である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項 5】 上記金属フィラー及び上記無機フィラーのうちの少なくとも一方が球状である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項 6】 上記エポキシ樹脂は、(1)フェノールノボラック型エポキシ樹脂と、(2)ビスフェノール A 型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂のうちの少なくとも一方を含む、上記 (1) と上記 (2) との合計量を 100 重量部とした場合に、上記 (1) は 70 重量部以上である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項 7】 上記穴埋め工程における加熱温度が 120～170℃であり、上記はんだリフロー工程における加熱温度が 230～280℃である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項 8】 プリント配線板のスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペーストにおいて、該ペーストは、金属フィラー、無機フィラー、並びにエポキシ樹脂及び硬化剤により構成されるエポキシ樹脂組成物からなり、該エポキシ樹脂組成物を 100 重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂は 90～99.5 重量部、上記硬化剤は 0.5～10 重量部、上記金属フィラーは 100～1000 重量部、及び上記無機フィラーは 10～900 重量部であって、且つ上記ペーストの 25℃に

おける粘度が 2000 ポイズ以下であり、穴埋め工程における加熱による上記ペーストの揮発分が 1.0%以下であって、上記ペーストからなる厚さ 100 μm のフィルムを 150℃で 5 時間加熱し、硬化させ、その後、このフィルムを用いて幅 5 mm の試片を作製し、次いで、該試片の長さ方向に 5 g の荷重を加えた状態で、23℃から 270℃にまで昇温させた後、23℃にまで降温させた場合に、下記の式によって算出される上記フィルムの長さ方向における収縮率が 0.1%以下であることを特徴とするスルーホール充填用ペースト。収縮率 (%) = $[270℃にまで昇温させる前の 23℃における試片の長さ - 270℃にまで昇温後、23℃にまで降温させた時点での試片の長さ] / 270℃にまで昇温させる前の 23℃における試片の長さ \times 100$

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のスルーホール充填用ペーストが、スルーホールに充填され、加熱、硬化されていることを特徴とするプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板に設けられたスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペースト及びそれを用いたプリント配線板に関する。本発明のペーストは、密度の高いプリント配線板、特に多層プリント配線板において有用であり、MPU 用ビルドアップ IC パッケージなど、過酷な使用条件に晒される各種の情報通信用プリント配線板において使用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の性能向上を目的として、プリント配線板において、フォトリソスを利用した配線の高密度化或いはビルドアップ工法による多層化等が種々検討されている。しかし、従来のプリント配線板では、その表面にスルーホールが開孔しており、スルーホール上には配線を形成することができなかった。そのため、スルーホールを回避して配線を引き回すなど、設計上の制約があり、目的とする配線の高密度化或いは多層化の妨げとなっていた。

【0003】そこで、最近では、スルーホール内に樹脂ペーストを充填し、スルーホール上にも配線し、また、絶縁層をビルドアップし、配線の高密度化或いは多層化を達成しようという方法が開発され、注目を浴びている。このペーストには硬化時の熱収縮を抑えるためフィラーが添加されており、一般にシリカ等の無機フィラーが用いられている（特開平 2-284951 号公報等）。更に、基板の表裏の導通をとるためスルーホールの壁面等には銅メッキ層が形成されている（特開平 5-28919 号公報等）。このような構造のプリント基板においてアディティブ法によって配線し、絶縁層をビルドアップする場合、バイアホールをスルーホールの上に

形成することはできず、図 2 のようにスルーホールを回避して形成しなければならない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、プリント配線板における高密度化或いは多層化の要求はますます高まっており、スルーホール上にビアホールを形成することも必要になってきている。そのためにはスルーホール上にも銅メッキ層を形成する必要がある。しかし、樹脂にシリカ等の無機フィラーを添加した従来のペーストでは、穴埋め工程において生成した硬化体とスルーホール上に形成された銅メッキ層との密着性に劣り、図 3 のように銅メッキ層が硬化体から剥離したり、一部に膨れを生じたりして、硬化体表面と銅メッキ層との間に空隙を生じてしまう等の問題がある。

【0005】一方、樹脂に銅或いは銀等の金属フィラーを添加したペーストを用いれば硬化体と銅メッキ層との密着性は改善される。しかし、このペーストはシリカなどの無機フィラーを添加したペーストに比べて流動性が低く、スクリーン印刷法等によって無機フィラーと同様の条件下にスルーホールに充填する場合に、充填不良が発生することがある。この理由は明らかではないが銅フィラー等の機械的性質或いは界面エネルギー等、何らかの作用で粒子間の摩擦がシリカ等に比べて大きいためではないかと考えられる。

【0006】この金属フィラーを添加したペーストに反応性又は非反応性の希釈剤を配合し、その粘度を低下させ、流動性を高めることもできる。しかし、反応性希釈剤を使用した場合は、ペーストの耐熱性が低下したり、ビルドアップ層にクラックを生ずることがある。また、非反応性希釈剤を用いた場合は、ペーストが硬化する際に大きく収縮し、スルーホールの壁面に形成された銅メッキ層と硬化体との間が剥離し、隙間を生ずることがある。更に、銅メッキ層が硬化体から剥離したり、一部に膨れを生じたりすることもある。

【0007】ビルドアップ層におけるクラックは、金属フィラー或いは無機フィラーのいずれを添加したペーストであっても生ずることがある。このクラックは、はんだリフロー工程によって硬化体がさらに硬化、収縮し、この収縮が冷却後もそのまま残るため、ビルドアップ層の厚さ方向に引張応力が発生することにより生ずるものである。また、ペーストの組成、特に樹脂成分の組成等によっては、はんだリフロー工程において生成した硬化体が硬く脆くなり、硬化体そのものにクラックが発生することもある。更に、熱サイクル試験等において、この硬化体にクラックを生ずることもある。

【0008】本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、本発明のスルーホール充填用ペーストは、金属フィラーとシリカ等の無機フィラーとを併せ含有するため、十分な流動性を有し、スルーホールへ容易に充填することができる。また、金属フィラーのみを用いた場

合に比べてより多くのフィラーを含有させることができるため、穴埋め工程における第 1 硬化体の吸水率が低下し、且つはんだリフロー工程における冷却時の第 2 硬化体の収縮がより抑えられる。更に、本発明のペーストを使用すれば、スルーホールの壁面に形成された銅メッキ層と第 1 硬化体との間の剥離も十分に抑えられる。そのため、このペーストは、特に、厳しい使用環境において高信頼性を要求される用途におけるプリント配線板においても使用することができる。

【0009】

【課題を解決するための手段】第 1 発明のスルーホール充填用ペーストは、プリント配線板のスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペーストにおいて、該ペーストは、金属フィラー、無機フィラー、並びにエポキシ樹脂及び硬化剤により構成されるエポキシ樹脂組成物からなり、該エポキシ樹脂組成物を 100 重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂は 90～99.5 重量部、上記硬化剤は 0.5～10 重量部、上記金属フィラーは 100～1000 重量部、及び上記無機フィラーは 10～900 重量部であって、且つ上記ペーストの 25℃における粘度が 2000 ポイズ以下であり、穴埋め工程における加熱による上記ペーストの揮発分が 1.0%以下であって、上記穴埋め工程における加熱によって生成する第 1 硬化体をはんだリフロー工程において加熱し、冷却することにより生成する第 2 硬化体の、上記スルーホールの長さ方向における収縮率が 0.1%以下であることを特徴とする。尚、この収縮率は下記の式によって表わされる。収縮率(%)=(スルーホールの長さ方向における第 1 硬化体の長さ-スルーホールの長さ方向における第 2 硬化体の長さ)/スルーホールの長さ方向における第 1 硬化体の長さ×100

【0010】第 1 発明において、上記「ペースト」の 25℃における粘度は「2000 ポイズ以下」であり、特に 1500 ポイズ以下、更には 1000 から 500 ポイズであることが好ましい。この粘度が 2000 ポイズを越える場合は、スルーホールにペーストを充填する際の作業性が大きく低下する。粘度は回転円筒粘度計などによって測定することができる。また、穴埋め工程におけるペーストの揮発分は「1.0%以下」であり、特に 0.2%以下であることが好ましい。この揮発分が 1.0%を越える場合は、信頼性試験等においてスルーホール上の銅メッキ層の剥離、膨れを生じ、また、上記「第 1 硬化体」に気泡が発生することもある。更に、スルーホールの壁面に形成された銅メッキ層と第 1 硬化体との間が剥離し、隙間を生ずることもある。揮発分は熱質量-示差熱分析装置等によって測定することができる。

【0011】更に、はんだリフロー工程において生成する上記「第 2 硬化体」の収縮率が 0.1%を越える場合は、このはんだリフロー工程における冷却の後、或いは

10

20

30

40

50

その後の信頼性試験等において、ビルドアップ層にクラックが発生することがある。この収縮率は熱機械分析装置のチャートから収縮長さを読み取り算出することができる。これら銅メッキ層の剥離、膨れ、及びスルーホール内における隙間、或いはビルドアップ層におけるクラックなどを抑えるため、第1発明では、硬化時に収縮し難い樹脂に、特に高い量比で金属フィラーと無機フィラーとを添加し、これをスルーホール充填用ペーストとして使用する。また、このペーストでは、揮発性の溶媒等を必要としない。そのため、穴埋め工程における硬化時の揮発分が非常に少なく、これによって第1硬化体における気泡の発生が抑えられる。

【0012】上記「金属フィラー」としては、銅、銀及びこれらの混合物等の粉末からなるフィラーを用いることができる。これら金属粉末の平均粒径は、第2発明のように「1~20 μm 」であることが好ましい。この平均粒径が1 μm 未満では、第1硬化体と銅メッキ層との密着性が低下する。一方、この平均粒径が20 μm を越える場合も、第1硬化体と銅メッキ層との剥離を生じ、銅メッキ層に膨れを生ずることがある。また、金属フィラーの含有量が100重量部未満では、第1硬化体と銅メッキ層との密着性が低下する。更に、第1硬化体の吸水率が高くなる。この吸水率は0.3%以下であることが好ましく、このように吸水率の低い硬化体であれば、この第1硬化体と銅メッキ層との剥離強度が高くなり、銅メッキ層の剥離、膨れがより確実に防止される。一方、この含有量が1000重量部を越える場合は、ペーストの粘度が上昇しスルーホールへ充填する際の作業性が低下する。尚、吸水率はJIS K 6911によって測定することができる。

【0013】金属フィラーの平均粒径は特に3~15 μm 、更には7~12 μm の範囲が好ましい。また、金属フィラーの含有量は特に100~800重量部の範囲が好ましい。金属フィラーの平均粒径及び含有量がこの範囲であれば、第1硬化体と銅メッキ層との剥離強度はより高くなり、且つペーストのスルーホールへの充填も容易である。

【0014】金属フィラーとしては、銅メッキとの親和性に優れる銅粉末からなるフィラーが特に好ましい。また、銅粉末には球状、フレーク状、樹枝状等があるが、得られるペーストの25℃における粘度が2000ポイズ以下である限り、特に限定はされない。しかし、多量に含有させた場合のペーストの粘度上昇を抑えるため、少なくともその半分量以上が第5発明のように「球状粉末」からなるフィラーを使用することが好ましい。

【0015】更に、金属フィラーとしては、球状の銅粉末をソフトエッチングしたもの、或いは黒化処理したものをを用いることがより好ましい。この黒化処理により、粉末粒子の表面には酸化銅からなる針状の被膜が形成されて粗面化され、アンカー効果及び化学的な親和性の向

上によって樹脂と銅粉末との密着性が高まる。それによって第1硬化体における気泡の発生が抑えられ、且つこの硬化体と銅メッキ層との密着性も向上する。また、金属フィラーの表面をエポキシ基を有するシランカップリング剤によって処理することにより、エポキシ樹脂と金属フィラーとの親和性を高めることもできる。特に、疎水基側にエポキシ基を有するエポキシシランを使用することにより、第1硬化体の吸水率を低下させることもできる。

10 【0016】上記「無機フィラー」としては、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化鉄、電解鉄粉、スレート粉及びタルク等、エポキシ樹脂の充填剤として用いられているものを特に限定されることなく含有させることができる。これらの無機フィラーのうち、熱膨張率の小さいシリカがより好ましい。また、スルーホール用充填剤の粘度の上昇を抑えつつ、より多量の無機フィラーを含有させるためには、第5発明のように、球状シリカ等、「球状」の無機フィラーが特に好ましい。更に、この無機フィラーの表面をシランカップリング剤

20 によって処理することにより、エポキシ樹脂との親和性を向上させることができ、第1硬化体の吸水率を低下させることもできる。

【0017】これら無機フィラーの平均粒径は、第3発明のように「0.1~10 μm 」であることが好ましい。この平均粒径が0.1 μm 未満では、ペーストの粘度が上昇して充填の作業性が低下する。一方、この平均粒径が10 μm を越える場合は、第1硬化体と銅メッキ層との剥離を生じ、銅メッキ層に膨れを生ずることがある。また、無機フィラーの含有量が10重量部未満である場合は、ペーストをスルーホールへ充填する際の作業性が十分に向上しない。一方、無機フィラーが900重量部を越える場合は、ペーストの粘度が高くなり、スルーホールへ充填する際の作業性が低下する。

30 【0018】無機フィラーの平均粒径は特に0.5~10 μm 、更には1~5 μm の範囲が好ましい。また、無機フィラーの含有量は特に10~500重量部の範囲が好ましい。無機フィラーの平均粒径及び含有量がこの範囲であれば、第1硬化体と銅メッキ層との剥離強度はより高くなり、且つペーストをスルーホールへ充填する際の作業性が十分に向上する。

40 【0019】また、併用される金属フィラーと無機フィラーの粒径の比は特に限定されないが、金属フィラーより粒径が小さい無機フィラーを使用することが好ましい。即ち、第4発明のように、無機フィラーの平均粒径を S_1 とし、金属フィラーの平均粒径を S_2 とした場合に、 S_1/S_2 を0.02~0.5とすることが好ましい。この平均粒径の比は特に0.02~0.2、更には0.05~0.1とすることがより好ましい。このように相対的に粒径の小さい無機フィラーを用いることによ

50 って、ペーストの粘度の上昇を抑えつつ、より多量のフ

ィラーを含有させることができる。

【0020】エポキシ樹脂は接着性に優れ、一般に硬化時の収縮が他の樹脂に比べて小さく、スルーホール充填用ペーストの用途において有用である。第1発明において、上記「エポキシ樹脂組成物」は、エポキシ樹脂「90～99.5重量部」と硬化剤「0.5～10重量部」とからなる。この「硬化剤」としては酸無水物又は触媒系のものなどを広く用いることができる。しかし、ペーストの粘度及び第1硬化体の吸水率等を低下させるためには、触媒系、例えば、イミダゾール系の硬化剤が特に好ましい。また、硬化剤は、特に2～7重量部、更には5重量部程度とすることが好ましい。

【0021】第6発明において、上記「フェノールノボラック型エポキシ樹脂」は、硬化時の収縮がより小さく、且つTgも比較的高く、スルーホール充填用ペーストの用途において有用である。しかし、フェノールノボラック型エポキシ樹脂とフィラーとからなるペーストでは、第2硬化体が硬く脆くなり、その後の熱サイクル等の熱履歴などによって、第2硬化体そのものにクラックが発生するとの問題がある。そのため、第6発明では、このフェノールノボラック型エポキシ樹脂に可とう性に優れる他の種類のエポキシ樹脂を配合する。それによって、第2硬化体の硬さが調整され、この硬化体そのもののクラックの発生が抑えられる

【0022】この可とう性に優れるエポキシ樹脂としては、上記「ビスフェノールA型エポキシ樹脂」及び上記「ビスフェノールF型エポキシ樹脂」を使用することができる。これらのビスフェノール型エポキシ樹脂は、通常、硬化時の収縮率がフェノールノボラック型エポキシ樹脂に比較して大きく、Tgも低い。しかし、可とう性が大きく、また、室温における粘度が比較的低いものが多く、吸水率も低い。そのため、フェノールノボラック型エポキシ樹脂にビスフェノール型エポキシ樹脂を配合することにより、スルーホールへの充填の作業性に優れ、且つはんだリフロー工程での硬化後、適度な硬さを有するペーストとすることができる。尚、エポキシ樹脂は、そのTgが125℃以上、特に130℃以上、更には140℃以上であれば、十分な耐熱性を有する。

【0023】エポキシ樹脂の全量を100重量部とした場合に、フェノールノボラック型エポキシ樹脂は「70重量部以上」であり、特に70～99重量部とすることが好ましい。フェノールノボラック型エポキシ樹脂が70重量部未満の場合、即ち、ビスフェノール型エポキシ樹脂の、フェノールノボラック型エポキシ樹脂への配合量が30重量部を越える場合は、はんだリフロー工程での第2硬化体の収縮率が大きくなり、ビルドアップ層においてクラックが発生することがある。更に、エポキシ樹脂の耐熱性も低下する傾向にある。一方、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が99重量部を越える場合、即ち、ビスフェノール型エポキシ樹脂が1重量部未満で

ある場合は、第2硬化体が硬くなりすぎ、この硬化体そのものにクラックが発生することがある。また、ペーストの粘度が高く、スルーホールへの充填が容易ではない。フェノールノボラック型エポキシ樹脂は80～97重量部、特に85～95重量部とすることが好ましく、この範囲であれば、充填し易く、且つはんだリフロー工程での収縮率の小さいペーストとすることができる。

【0024】ペーストの樹脂成分としてエポキシ樹脂を用いる場合、第7発明のように、上記「穴埋め工程」における加熱温度を「120～170℃」とし、上記「はんだリフロー工程」における加熱温度を「230～280℃」とすることが好ましい。穴埋め工程における加熱温度が120℃未満では、エポキシ樹脂が十分に硬化しないため好ましくない。一方、この加熱温度が170℃を越えると、はんだリフロー工程でのビルドアップ層におけるクラックは抑えられるものの、その後の熱サイクル試験等において、第2硬化体そのものにクラックが発生することがある。更に、はんだリフロー工程における加熱温度が230℃未満では、ICチップ等を実装することができない。一方、この加熱温度が280℃を越える場合は、エポキシ樹脂が熱劣化を生ずることがあるため好ましくない。

【0025】第8発明のスルーホール充填用ペーストは、プリント配線板のスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペーストにおいて、該ペーストは、金属フィラー、無機フィラー、並びにエポキシ樹脂及び硬化剤により構成されるエポキシ樹脂組成物からなり、該エポキシ樹脂組成物を100重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂は90～99.5重量部、上記硬化剤は0.5～10重量部、上記金属フィラーは100～1000重量部、及び上記無機フィラーは10～90重量部であって、且つ上記ペーストの25℃における粘度が2000ポイズ以下であり、穴埋め工程における加熱による上記ペーストの揮発分が1.0%以下であって、上記ペーストからなる厚さ100μmのフィルムを150℃で5時間加熱し、硬化させ、その後、このフィルムを用いて幅5mmの試片を作製し、次いで、該試片の長さ方向に5gの荷重を加えた状態で、23℃から270℃にまで昇温させた後、23℃にまで降温させた場合に、前記の式によって算出される上記フィルムの長さ方向における収縮率が0.1%以下であることを特徴とする。

【0026】この第8発明では、ペーストを実際にスルーホールに充填し、硬化させて、そのはんだリフロー工程における収縮率を評価するものではない。しかし、この方法によって測定した収縮率が0.1%以下であるペーストをスルーホールに充填し、穴埋め工程において硬化させた後、はんだリフロー工程において加熱し、冷却した場合に、銅メッキ層の剥がれ、膨れを生ずることがなく、且つスルーホール内における隙間、及びビルドア

ップ層におけるクラックの発生が十分に抑えられることが確認されている。この第 8 発明では、このような簡便な方法によって実用に供し得るペーストと、供し得ないペーストとを容易に選別することができる。尚、上記の昇温及び降温の速度は 1 ～ 5℃/分、特に 1 ～ 3℃/分、更には 2℃/分とすることが好ましい。また、270℃にまで昇温した後、直ちに降温させることが好ましい。

【0027】また、第 9 発明のプリント配線板では、第 1 ～ 8 発明のスルーホール充填用ペーストがスルーホールに充填され、加熱、硬化されており、銅メッキ層の剥離、膨れ、及びスルーホール内における隙間、第 1 硬化体における気泡、或いははんだリフロー工程でのビルドアップ層におけるクラックの発生などが十分に抑えられる。そのため、プリント配線板における高密度化及び多層化が容易になされ、特に、優れた性能の多層プリント配線板とすることができる。

【0028】本発明のスルーホール充填用ペーストは、エポキシ樹脂組成物と、金属フィラー及び無機フィラーとからなる。そのため、このペーストは十分な流動性を有し、スルーホールへ充填する際の作業性に優れる。この理由は明らかではないが、無機フィラーが共存することにより、金属フィラーの粒子間が接触する割合が低下し、フィラー全体としての粒子間の摩擦が低減されるためではないかと考えられる。

【0029】更に、本発明のスルーホール充填用ペーストでは、フィラーを高い量比で配合し、且つ嵩高い剛直な分子からなるフェノールノボラック型エポキシ樹脂を使用している。そのため、硬化時に立体障害によって分子の動きが制限され、はんだリフロー工程での収縮率が 0.1%以下と非常に小さく、ビルドアップ層における*

表 1

実験例	金属フィラー 含有量(重量部)	無機フィラー			充填状況	密着性
		種類	粒径(μm)	含有量(重量部)		
1	750	(1)	2	20	良好	良好
2				40		
3				80		
4				200		
5	750	(1)	2	5	糸状発生	——
6	50			200	良好	膨れ発生
7	750	(2)	12	40	良好	膨れ発生
8		(3)	0.05		糸状発生	——

【0033】(2) スルーホールへ充填する際の作業性等及び生成した硬化体と銅メッキ層との密着性

(1) において調製したペーストをスクリーン印刷法によってスルーホールに充填し、充填の状況を目視で観察

* クラックの発生が十分に抑えられる。また、直線的で可とう性のある分子からなるビスフェノール型エポキシ樹脂を適量併用しているため、スルーホールへの充填の作業性に優れ、且つ得られるプリント配線板を組み込んだ機器の使用時の温度変化等によって、第 2 硬化体そのものにクラックが発生することもない。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。

10 実験例 1 ～ 8

(1) ペーストの調製

フェノールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェル株式会社製、商品名「E-152」) 87 重量部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(同、商品名「E-819」) 8 重量部及びイミダゾール系硬化剤(四国化成株式会社製、商品名「2E4MZ-CN」) 5 重量部からなるエポキシ樹脂組成物 100 重量部に対して、下記の金属フィラー及び無機フィラーを表 1 の量比で配合し、これらを混合してスルーホール充填用ペーストを調製した。

20 【0031】(a) 金属フィラー

球状銅粉、平均粒径 10 μm; 福田金属箔粉工業株式会社製、商品名「CU-FN-10」

(b) 無機フィラー

(1) 球状シリカ、平均粒径 1 μm; 株式会社龍森製、商品名「SO-E3」

(2) 球状シリカ、平均粒径 12 μm; 電気化学工業株式会社製、商品名「FB35X」

(3) アエロジル、平均粒径 0.05 μm; 日本アエロジル株式会社製、商品名「AEROSIL50」

【0032】

【表 1】

した。また、このペーストを 150℃で 5 時間加熱し、硬化させ、その後、生成した硬化体の表面をセラミックバフによって研磨し、樹脂成分をソフトエッチングし、次いで、無電解メッキ法及び電解メッキ法によって、こ

の硬化体上に約100 μ m厚さの銅メッキ層を形成し、硬化体と銅メッキ層との密着性を目視及び指触によって評価した。結果を表1に併記する。

【0034】表1の結果によれば、第1発明の範囲に含まれる実験例1～4では、充填の作業性及び充填されたペーストの状況並びに密着性ともに良好な結果であった。また、無機フィラーの含有量が第1発明の下限值未満である実験例5では、充填されたペーストに気泡が発生した。一方、金属フィラーの含有量が第1発明の下限值未満である実験例6では、密着性に劣り銅メッキ層の一部に膨れを生じた。更に、無機フィラーの平均粒径が第3発明の上限値を越えている実験例7でも、同様に銅メッキ層の一部に膨れを生じた。また、無機フィラーの平均粒径が第3発明の下限值未満である実験例8のペーストは流動性に劣り、充填されたペーストに気泡が発生した。

【0035】(3) 無機フィラーと金属フィラーの平均粒径の比と、ペーストの粘度との相関実験例1～8と同様のエポキシ樹脂組成物を使用し、この樹脂組成物に、金属フィラーとして球状銅粉(平均粒径10 μ m; 福田金属箔粉工業株式会社製、商品名「CU-FN-10」)を380重量部、及び無機フィラーとして下記の球状シリカを30重量部それぞれ配合してペーストを調製した。

①平均粒径2 μ m; 株式会社龍森製、商品名「SO-E5」

②平均粒径1 μ m; 同、商品名「SO-E3」

③平均粒径0.5 μ m; 同、商品名「SO-E2」

④平均粒径0.2 μ m; 同、商品名「SO-E1」

【0036】この実験は第4発明に対応するものであり、無機フィラーの平均粒径を S_1 、金属フィラーの平均粒径を S_2 とした場合に、 S_1/S_2 は、①では0.2、②では0.1、③では0.05、④では0.02となる。そして、調製されたペーストの25℃における粘度を回転式円筒粘度計によって測定したところ、①では3300P、②では3000P、③では2900P、④*

*では3200Pであった。このように S_1/S_2 が0.02～0.2、特に0.05～0.1であればより粘度の低い、作業性に優れたスルーホール充填用ペーストが得られることが分かる。

【0037】

【発明の効果】第1発明によれば、スルーホールへの充填の作業性に優れたスルーホール充填用ペーストを得ることができる。また、このペーストを使用すれば、スルーホール充填用ペーストが硬化して生成する第1硬化体と、このスルーホール上に形成された銅メッキ層との密着性に優れ、銅メッキ層の剥離、膨れ等を生ずることがない。更に、はんだリフロー工程における第2硬化体のスルーホールの長さ方向における収縮率が小さく、ビルドアップ層におけるクラックの発生も抑えられる。また、第8発明によれば、簡易な方法によって第1発明の優れた性能のペーストであることを確認することができる。

【0038】また、第9発明のプリント配線板では、スルーホール内及びスルーホール上において、第1硬化体と銅メッキ層とが剥離することがなく、また、ビルドアップ層及び第2硬化体そのものにおけるクラックの発生も抑えられ、配線の高密度化及び多層化を容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】スルーホール端面に銅メッキ層を設け、その上にバイアホールを形成した様子を表す模式図である。

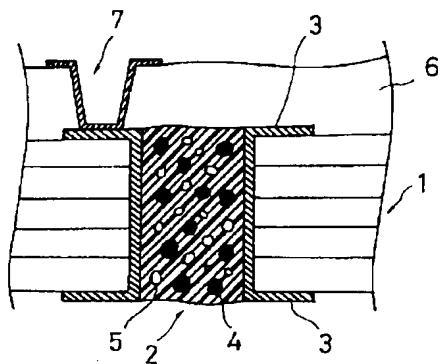
【図2】スルーホール上を回避してバイアホールを形成した様子を表す模式図である。

【図3】メッキ層と第1硬化体との間の剥がれ、膨れの様子を表す模式図である。

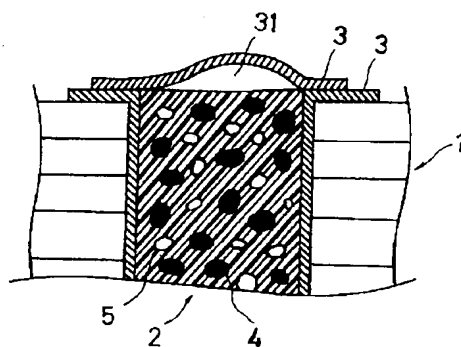
【符号の説明】

1; 多層基板、2; スルーホール、3; 銅メッキ層、31; 銅メッキ層が剥離し、膨れた部分、4; 球状銅粉、5; 球状シリカ、6; ビルドアップ層、7; バイアホール。

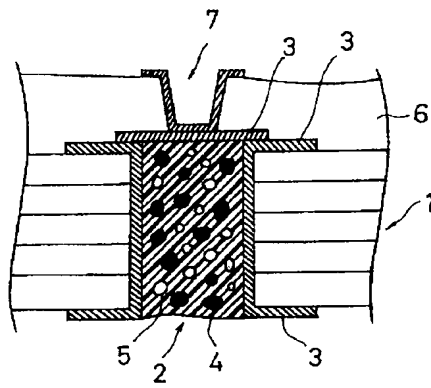
【図2】



【図3】



【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 5 K 3/40
3/46

識別記号

F I

H 0 5 K 3/40
3/46

K
S

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181250

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

C08K 3/00

C08K 3/08

H01B 1/22

H05K 1/09

H05K 3/40

H05K 3/46

(21)Application number : 09-365722

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1997

(72)Inventor : SUMI YASUSHI
OKUYAMA MASAHIKO

(54) PASTE FOR FILLING THROUGH-HOLE AND PRINTED WIRING BOARD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the operating efficiency in filling thereof in a through-hole by using the subject paste comprising a metal filler, an inorganic filler and an epoxy resin composition, having a specific viscosity and volatilizing a specific amount at the time of heating and providing a cured product having a specific shrinkage percentage.

SOLUTION: This paste comprises (A) a metal filler, (B) an inorganic filler and (C) an epoxy resin composition composed of (i) an epoxy resin and (ii) a curing agent. The paste prepared by compounding 100 pt.wt. component C [90-99.5 pts.wt. component C(i) and 0.5-10 pts.wt. component C(ii)] with 100-1,000 pts.wt. component A and 10-900 pts.wt. component B and providing $\leq 20,000$ P viscosity at 25° C and $\leq 1.0\%$ volatile content by heating in a hole plugging step for a through hole and further $\leq 0.1\%$ shrinkage percentage of the second cured product produced by heating and cooling the first cured product produced by heating in the hole plugging step in a solder reflow step in the longitudinal direction of the through-hole is used to produce a printed wiring board.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a paste for through hole restoration filled up with and used for a through hole of a printed wired board, this paste, It consists of an epoxy resin composition constituted with filler metal, an inorganic filler, an epoxy resin, and a hardening agent, When this epoxy resin composition is made into 100 weight sections, the above-mentioned epoxy resin 90 to 99.5 weight section, The above-mentioned hardening agent 0.5 to 10 weight section, and the above-mentioned filler metal 100 to 1000 weight section, And the above-mentioned inorganic filler is ten to 900 weight section, and viscosity at 25 ** of the above-mentioned paste is 20000 poise or less, Volatile matter content of the above-mentioned paste by heating in a filling step is 1.0% or less, A paste for through hole restoration, wherein contraction in the length direction of the above-mentioned through hole of the 2nd cured body that heats the 1st cured body generated with heating in the above-mentioned filling step in a solder reflow process, and is generated by cooling is 0.1% or less.

[Claim 2]The paste for through hole restoration according to claim 1 whose mean particle diameter of the above-mentioned filler metal is 1-20 micrometers.

[Claim 3]The paste for through hole restoration according to claim 1 or 2 whose mean particle diameter of the above-mentioned inorganic filler is 0.1-10 micrometers.

[Claim 4]A paste for through hole restoration given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 3 whose ratios (S_1/S_2) of mean particle diameter (S_1) of the above-mentioned inorganic filler and mean particle diameter (S_2) of the above-mentioned filler metal are 0.02-0.5.

[Claim 5]A paste for through hole restoration given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4 with either [at least] the above-mentioned filler metal or the above-mentioned spherical inorganic fillers.

[Claim 6]The above-mentioned epoxy resin (1) phenol novolak type epoxy resin, (2) Contain either [at least] a bisphenol A type epoxy resin or the bisphenol F type epoxy resin, A paste for through hole restoration given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 5 whose above (1) is 70 or more weight sections when the total quantity of the above (1) and the above (2) is made into 100 weight sections.

[Claim 7]A paste for through hole restoration given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 6 whose cooking temperature in the above-mentioned filling step is 120-170 ** and whose cooking temperature in the above-mentioned solder reflow process is 230-280 **.

[Claim 8]In a paste for through hole restoration filled up with and used for a through hole of a printed wired board, this paste, It consists of an epoxy resin composition constituted with filler metal, an inorganic filler, an epoxy resin, and a hardening agent, When this epoxy resin composition is made into 100 weight sections, the above-mentioned epoxy resin 90 to 99.5 weight section, The above-mentioned hardening agent 0.5 to 10 weight section, and the above-mentioned filler metal 100 to 1000 weight section, And the above-mentioned inorganic filler is ten to 900 weight section, and viscosity at 25 ** of the above-mentioned paste is 20000 poise or less, Volatile matter content of the above-mentioned paste by heating in a filling step is 1.0% or less, At 150 **, heat a film with a thickness of 100 micrometers which consists of the above-mentioned paste for 5 hours, and stiffen it, and after that, using this film, produce a 5-mm-wide test piece and it ranks second, A paste for through hole restoration when even 23 ** is made to lower the temperature where 5 g of load is added in the length direction of this test piece after carrying out temperature up even to 270 ** from 23 **, wherein contraction in the length direction of the above-mentioned film computed by the following formula is 0.1% or less. Length x100 of a test piece at 23 ** before carrying out temperature up even to the contraction (%) = [length of a test piece in a time of making even length-270 ** of a test piece at 23 ** before carrying out temperature up even to 270 ** lower the temperature even at 23 ** after temperature up] / 270 ** [Claim 9]A printed wired board, wherein a through hole is filled up with a paste for through hole restoration given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 8 and it is heated and hardened.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the paste for through hole restoration filled up with and used for the through hole established in the printed wired board, and the printed wired board using it. In a high-density printed wired board, especially a multilayer printed wiring board, the paste of this invention is useful, and can be used in various kinds of printed wired boards for information and telecommunications exposed to severe service conditions, such as a build up IC package for MPU.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, in the printed wired board, the densification of wiring using a photograph process or the multilayering by a build up construction method is variously considered for the purpose of the improved efficiency of electronic equipment. However, in the conventional printed wired board, the through hole is carrying out the opening to the surface, and wiring was not able to be formed on the through hole. Therefore, there are design restrictions and it had become the hindrance of the densification of the wiring made into the purpose, or multilayering to avoid a through hole and to take about wiring etc.

[0003]So, these days, it is filled up with resin paste in a through hole, and wires also on a through hole, and the build up of the insulating layer is carried out, the method of attaining the densification of wiring or multilayering is developed, and it is capturing the spotlight. In order to suppress the heat contraction at the time of hardening for this paste, the filler is added, and generally inorganic fillers, such as silica, are used (JP,2-284951,A etc.). In order to take the flow of the rear surface of a substrate, the copper plating layer is formed in the wall surface of a through hole (JP,5-28919,A etc.). When wiring with an additive process in the printed circuit board of such a structure and carrying out the build up of the insulating layer, a viahole cannot be formed on a through hole, but a through hole must be avoided and formed like drawing 2.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the demand of the densification or the multilayering in a printed wired board is increasing increasingly, and it is also necessary to form a viahole on a through hole. For that purpose, it is necessary to form a copper plating layer also on a through hole. However, in the conventional paste which added inorganic fillers, such as silica, to resin. There is a problem of it being inferior to the adhesion of the cured body generated in the filling step and the copper plating layer formed on the through hole, and a copper plating layer exfoliating from a cured body like drawing 3, or producing bulging in part, and producing an opening between the cured body surface and a copper plating layer.

[0005]On the other hand, if the paste which added filler metal, such as copper or silver, is used for resin, the adhesion of a cured body and a copper plating layer will improve. However, when mobility is low compared with the paste which added inorganic fillers, such as silica, and it is filled up under the same condition as an inorganic filler with screen printing etc. in a through hole, a short shot may generate this paste. Although this reason is not clear, mechanical properties or surface energies, such as a copper filler, etc. are considered that friction between particles is because it is large compared with silica etc. in a certain operation.

[0006]A reactant or nonresponsive diluent can be blended with the paste which added this filler metal, that viscosity can be reduced, and mobility can also be improved. However, when reactive diluent is used, the heat resistance of a paste may fall or a crack may be produced in a buildup layer. When a nonresponsive diluent is used, when a paste hardens, it may contract greatly, and between the copper plating layers and cured bodies which were formed in the wall surface of a through hole may exfoliate, and a crevice may be produced. A copper plating layer may exfoliate from a cured body, or may produce bulging in part.

[0007]The crack in a buildup layer may be produced even if it is the paste which added any of filler metal or an inorganic filler. In order that a cured body may harden and contract further, and it may remain as it is according to a solder reflow process even after this contraction cooling, this crack is produced when tensile stress occurs

in the thickness direction of a buildup layer. With the presentation of a paste, especially the presentation of a resinous principle, etc., the cured body generated in the solder reflow process may become weak firmly, and a crack may occur in the cured body itself. In a thermal cycling test etc., a crack may be produced in this cured body.

[0008] This invention solves the above-mentioned conventional problem, and since the paste for through hole restoration of this invention combines and contains filler metal and inorganic fillers, such as silica, it has sufficient mobility and can be easily filled up with it to a through hole. Since more fillers can be made to contain compared with the case where only filler metal is used, the water absorption of the 1st cured body in a filling step falls, and contraction of the 2nd cured body at the time of cooling in a solder reflow process is suppressed more. If the paste of this invention is used, exfoliation between the copper plating layer and the 1st cured body which were formed in the wall surface of a through hole will also fully be suppressed. Therefore, this paste can be used also in the printed wired board in the use of which high-reliability is especially required in a severe operating environment.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In a paste for through hole restoration filled up with and used for a through hole of a printed wired board, a paste for through hole restoration of the 1st invention this paste, It consists of an epoxy resin composition constituted with filler metal, an inorganic filler, an epoxy resin, and a hardening agent, When this epoxy resin composition is made into 100 weight sections, the above-mentioned epoxy resin 90 to 99.5 weight section, The above-mentioned hardening agent 0.5 to 10 weight section, and the above-mentioned filler metal 100 to 1000 weight section, And the above-mentioned inorganic filler is ten to 900 weight section, and viscosity at 25 ** of the above-mentioned paste is 20000 poise or less, Volatile matter content of the above-mentioned paste by heating in a filling step is 1.0% or less, It is characterized by contraction in the length direction of the above-mentioned through hole of the 2nd cured body that heats the 1st cured body generated with heating in the above-mentioned filling step in a solder reflow process, and is generated by cooling being 0.1% or less. This contraction is expressed by the following formula. $\text{Length} \times 100 \text{ of the 1st cured body in the length direction of contraction (\%)} = (\text{the length of the 2nd cured body in the length direction of a length-through hole of the 1st cured body in the length direction of a through hole}) / \text{through hole}$ [0010] In the 1st invention, viscosity at 25 ** of the above "paste" is "20000 poise or less", and it is especially preferred that they are 15000 poise or less and also 10000 to 500 poise. When this viscosity exceeds 20000 poise, workability at the time of being filled up with a paste falls to a through hole greatly. Viscosity can be measured with a rotary circle pipe viscosity meter etc. Volatile matter content of a paste in a filling step is "1.0% or less", and it is preferred that it is especially 0.2% or less. When this volatile matter content exceeds 1.0%, in a reliability trial etc., exfoliation of a copper plating layer on a through hole and bulging may be produced, and it may be generated by air bubbles above "the 1st cured body." Between a copper plating layer and the 1st cured body which were formed in a wall surface of a through hole may exfoliate, and a crevice may be produced. Volatile matter content can be measured with a heat mass-differential thermal analyzer etc.

[0011] When contraction of the above "2nd cured body" generated in a solder reflow process exceeds 0.1%, after cooling in this solder reflow process, or in a subsequent reliability trial, a crack may occur in a buildup layer. This contraction can read and compute contraction length from a chart of an apparatus for thermomechanical analysis. In order to stop a crack in a crevice in exfoliation of these copper plating layers, bulging, and a through hole, or a buildup layer, etc., in the 1st invention. Especially, filler metal and an inorganic filler are added to resin which is hard to contract at the time of hardening by a high quantitative ratio, and this is used for it as a paste for through hole restoration. A volatile solvent etc. are not needed in this paste. Therefore, there is dramatically little volatile matter content at the time of hardening in a filling step, and generating of air bubbles in the 1st cured body is suppressed by this.

[0012] As the above "filler metal", a filler which consists of powder, such as copper, silver, and these mixtures, can be used. As for mean particle diameter of these metal powder, it is preferred that it is "1-20 micrometers" like the 2nd invention. At less than 1 micrometer, the adhesion of the 1st cured body and a copper plating layer falls [this mean particle diameter]. On the other hand, also when this mean particle diameter exceeds 20 micrometers, exfoliation with the 1st cured body and a copper plating layer may be produced, and bulging may be produced in a copper plating layer. By less than 100 weight sections, the adhesion of the 1st cured body and a copper plating layer falls [content of filler metal]. Water absorption of the 1st cured body becomes high. As for this water absorption, it is preferred that it is 0.3% or less, if it is a cured body with water absorption low in this way, peel strength of this 1st cured body and copper plating layer will become high, and exfoliation of a copper plating layer and bulging will be prevented more certainly. On the other hand, when this content exceeds 1000 weight sections, workability at the time of viscosity of a paste rising and being filled up to a through hole falls. Water absorption can be measured by JIS K 6911.

[0013] Especially mean particle diameter of filler metal has the preferred range of 3-15 micrometers and also 7-12 micrometers. Especially content of filler metal has the preferred range of 100 to 800 weight section. If mean particle diameter and content of filler metal are this range, peel strength of the 1st cured body and a copper plating layer becomes higher, and restoration to a through hole of a paste is also easy for it.

[0014] Especially a filler that consists of copper powder which is excellent in compatibility with coppering as filler metal is preferred. Although there are a globular shape, the shape of a flake, arborescence, etc. in copper powder, limitation is not carried out as long as viscosity at 25 °C of a paste obtained is 20000 poise or less. However, in order to suppress a viscosity rise of a paste at the time of making it contain so much, it is preferred that more than the amount of halves uses at least a filler which consists of "spherical powder" like the 5th invention.

[0015] It is more preferred to use a thing which carried out soft etching of the spherical copper powder, or a thing which carried out blackening treatment as filler metal. Surface roughening of the needlelike tunic which consists of copper oxide on the surface of a powder particle is formed of it and carried out by this blackening treatment, and the adhesion of resin and copper powder increases by improvement in an anchor effect and chemical compatibility. Generating of air bubbles in the 1st cured body is suppressed by it, and the adhesion of this cured body and copper plating layer also improves. The compatibility of an epoxy resin and filler metal can also be improved by processing the surface of filler metal by a silane coupling agent which has an epoxy group. Water absorption of the 1st cured body can also be reduced by using especially epoxysilane which has an epoxy group for the hydrophobic group side.

[0016] Silica, mica, calcium carbonate, alumina, iron oxide, electrolytic iron powder, slate powder, talc, etc. can be made to contain as the above "inorganic filler", without limiting especially a thing used as a bulking agent of an epoxy resin. Silica with a coefficient of thermal expansion small among these inorganic fillers is more preferred. In order to make a lot of inorganic fillers contain, suppressing a rise of viscosity of a bulking agent for through holes, especially an inorganic filler with "spherical" spherical silica etc. is preferred like the 5th invention. By processing the surface of this inorganic filler by a silane coupling agent, compatibility with an epoxy resin can be raised and water absorption of the 1st cured body can also be reduced.

[0017] As for mean particle diameter of these inorganic fillers, it is preferred that it is "0.1-10 micrometers" like the 3rd invention. In this mean particle diameter, viscosity of a paste rises in less than 0.1 micrometer, and the workability of restoration falls. On the other hand, when this mean particle diameter exceeds 10 micrometers, exfoliation with the 1st cured body and a copper plating layer may be produced, and bulging may be produced in a copper plating layer. When content of an inorganic filler is less than ten weight sections, workability at the time of being filled up with a paste to a through hole does not fully improve. On the other hand, when an inorganic filler exceeds 900 weight sections, viscosity of a paste becomes high and workability at the time of being filled up to a through hole falls.

[0018] Especially mean particle diameter of an inorganic filler has the preferred range of 0.5-10 micrometers and also 1-5 micrometers. Especially content of an inorganic filler has the preferred range of ten to 500 weight section. If mean particle diameter and content of an inorganic filler are this range, workability of peel strength of the 1st cured body and a copper plating layer at the time of becoming higher and being filled up with a paste to a through hole will fully improve.

[0019] Although a ratio in particular of particle diameter of filler metal used together and an inorganic filler is not limited, it is preferred to use an inorganic filler whose particle diameter is smaller than filler metal. That is, when mean particle diameter of an inorganic filler is made into S_1 and mean particle diameter of filler metal is made into S_2 like the 4th invention, it is preferred to set S_1/S_2 to 0.02-0.5. As for especially a ratio of this mean particle diameter, it is more preferred to be referred to as 0.02 to 0.2, and also 0.05-0.1. Thus, a lot of fillers can be made to contain, suppressing a rise of viscosity of a paste by using an inorganic filler with small particle diameter relatively.

[0020] An epoxy resin is excellent in an adhesive property, generally, compared with other resin, it is small, and its contraction at the time of hardening is useful in a use of a paste for through hole restoration. The above "epoxy resin composition" consists of an epoxy resin "90 - 99.5 weight section" and a hardening agent "0.5 - 10 weight section" in the 1st invention. As this "hardening agent", a thing of an acid anhydride or a catalyst system, etc. can be used widely. However, especially in order to reduce viscosity of a paste, water absorption of the 1st cured body, etc., a hardening agent of a catalyst system, for example, an imidazole series, is preferred. As for especially a hardening agent, it is preferred to consider it as two to 7 weight section and also about five weight sections.

[0021] In the 6th invention, contraction at the time of hardening is smaller, and T_g 's is comparatively high, and the above's "phenol novolak type epoxy resin" is useful in a use of a paste for through hole restoration.

However, in a paste which consists of phenol novolak type epoxy resin and a filler, the 2nd cured body becomes weak firmly and there is a problem that a crack occurs in the 2nd cured body itself by heat histories, such as a subsequent thermal excursion, etc. Therefore, in the 6th invention, an epoxy resin of other kinds which are excellent in flexibility is blended with this phenol novolak type epoxy resin. Hardness of the 2nd cured body is adjusted by it and generating of a crack of this cured body itself is suppressed. [0022]As an epoxy resin which is excellent in this flexibility, the above "bisphenol A type epoxy resin" and the above "bisphenol F type epoxy resin" can be used. These bisphenol type epoxy resin has large contraction at the time of hardening as compared with phenol novolak type epoxy resin, and its Tg is also usually low. However, flexibility is large, and there is much what has comparatively low viscosity in a room temperature, and water absorption is also low. Therefore, it can be considered as a paste which is excellent in the workability of restoration to a through hole, and has moderate hardness after hardening by a solder reflow process by blending bisphenol type epoxy resin with phenol novolak type epoxy resin. Especially an epoxy resin has sufficient heat resistance, if not less than 125 **, of the Tg is not less than 130 ** and also not less than 140 **.

[0023]When the whole quantity of an epoxy resin is made into 100 weight sections, phenol novolak type epoxy resin is "70 or more weight sections", and it is preferred to consider it especially as 70 - 99 weight section. when phenol novolak type epoxy resin is less than 70 weight sections, When loadings to phenol novolak type epoxy resin of bisphenol type epoxy resin exceed 30 weight sections, contraction of the 2nd cured body in a solder reflow process may become large, and a crack may occur in a buildup layer. It is in a tendency for the heat resistance of an epoxy resin to also fall. On the other hand, when phenol novolak type epoxy resin exceeds 99 weight sections (i.e., when bisphenol type epoxy resin is less than one weight section), the 2nd cured body may become hard too much, and a crack may occur in this cured body itself. Viscosity of a paste is high and restoration to a through hole is not easy. 80 to 97 weight section, as for especially phenol novolak type epoxy resin, it is preferred to consider it as 85 to 95 weight section, if it is this range, it is easy to be filled up and it can be considered as a small paste of contraction in a solder reflow process.

[0024]When using an epoxy resin as a resinous principle of a paste, it is preferred that cooking temperature in the above "filling step" shall be "120-170 **", and cooking temperature in the above "solder reflow process" shall be "230-280 **" like the 7th invention. Cooking temperature in a filling step is not preferred in order that an epoxy resin may not fully harden in less than 120 **. On the other hand, if this cooking temperature exceeds 170 **, although a crack in a buildup layer in a solder reflow process will be stopped, in a subsequent thermal cycling test etc., a crack may occur in the 2nd cured body itself. Cooking temperature in a solder reflow process cannot mount an IC chip etc. by less than 230. On the other hand, when this cooking temperature exceeds 280 **, since an epoxy resin may produce heat deterioration, it is not desirable.

[0025]In a paste for through hole restoration filled up with and used for a through hole of a printed wired board, a paste for through hole restoration of the 8th invention this paste, It consists of an epoxy resin composition constituted with filler metal, an inorganic filler, an epoxy resin, and a hardening agent, When this epoxy resin composition is made into 100 weight sections, the above-mentioned epoxy resin 90 to 99.5 weight section, The above-mentioned hardening agent 0.5 to 10 weight section, and the above-mentioned filler metal 100 to 1000 weight section, And the above-mentioned inorganic filler is ten to 900 weight section, and viscosity at 25 ** of the above-mentioned paste is 20000 poise or less, Volatile matter content of the above-mentioned paste by heating in a filling step is 1.0% or less, At 150 **, heat a film with a thickness of 100 micrometers which consists of the above-mentioned paste for 5 hours, and stiffen it, and after that, using this film, produce a 5-mm-wide test piece and it ranks second, When even 23 ** is made to lower the temperature where 5 g of load is added in the length direction of this test piece after carrying out temperature up even to 270 ** from 23 **, it is characterized by contraction in the length direction of the above-mentioned film computed by the aforementioned formula being 0.1% or less.

[0026]A through hole is actually filled up with a paste, it is stiffened, and this 8th invention does not estimate contraction in that solder reflow process. However, contraction measured by this method fills up a through hole with a paste which is 0.1% or less, When it heated and cools in a solder reflow process after making it harden in a filling step, it is checked that do not produce peeling of a copper plating layer and bulging, and generating of a crack in a crevice in a through hole and a buildup layer is fully suppressed. In this 8th invention, a paste with which practical use can be presented by such a simple method, and a paste which cannot be offered can be sorted out easily. Especially speed of the above-mentioned temperature up and a temperature fall has preferred 1-3 ** 2 ** part for /and thing to consider as a part for /by 1-5 **/. After carrying out temperature up even to 270 **, it is preferred to make the temperature lower promptly. [0027]A paste for through hole restoration of the 1-8th inventions is filled up with a printed wired board of the 9th invention into a through hole, It heats and hardens and generating of a crack in a buildup layer in a crevice in exfoliation of a copper plating layer, bulging, and a through hole, air bubbles in the 1st cured body, or a solder reflow process, etc. are fully suppressed.

Therefore, densification and multilayering in a printed wired board are made easily, and it can be considered as a multilayer printed wiring board of especially outstanding performance.

[0028] This invention is characterized by a paste for through hole restoration comprising the following.

Epoxy resin composition.

Filler metal and an inorganic filler.

Therefore, this paste has sufficient mobility and is excellent in workability at the time of being filled up to a through hole. Although this reason is not clear, when an inorganic filler lives together, a rate that between particles of filler metal contacts falls, and it is thought that it is because friction between particles as the whole filler is reduced.

[0029] In a paste for through hole restoration of this invention, phenol novolak type epoxy resin which blends a filler by a high quantitative ratio, and consists of a bulky upright molecule is used. Therefore, a motion of a molecule is restricted by steric exclusion at the time of hardening, contraction in a solder reflow process is dramatically as small as 0.1% or less, and generating of a crack in a buildup layer is fully suppressed. Since a proper quantity of bisphenol type epoxy resin which consists of a molecule which is linear and has flexibility is used together, A crack does not occur in the 2nd cured body itself by a temperature change at the time of use of apparatus incorporating a printed wired board obtained by excelling in the workability of restoration to a through hole, etc.

[0030]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example explains this invention in detail.

preparation phenol novolak type epoxy resin (oil recovery shell incorporated company make.) of the example 1-8

(1) paste of an experiment Trade name "E-152" 87 weight section, a bisphenol A type epoxy resin () [** and]

As opposed to epoxy resin composition 100 weight section which consists of trade name "E-819" 8 weight section and imidazole series hardening agent (made in [Shikoku Chemicals, Inc.], trade name "2E4 MZ-CN") 5 weight section, Following filler metal and inorganic filler were blended by the quantitative ratio of Table 1, these were mixed, and the paste for through hole restoration was prepared.

[0031] (a) Filler metal spherical copper powder, mean particle diameter of 10 micrometers; the Fukuda Metal Foil & Powder, Inc. make, a trade name "CU-FN-10"

(b) Inorganic filler (1) spherical silica, mean particle diameter of 1 micrometer; Made in Tatsumori, a trade name "SO-E3"

(2) Spherical silica, mean particle diameter of 12 micrometers; the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, a trade name "FB35X"

(3) Aerosil, mean particle diameter of 0.05 micrometer; the product made from Japanese Aerosil, Inc., a trade name "AEROSIL50"

[0032]

[Table 1]

表 1

実験例	金属フィラー 含有量 (重量部)	無機フィラー			充填状況	密着性
		種類	粒径 (μm)	含有量 (重量部)		
1	750	(1)	2	20	良好	良好
2				40		
3				80		
4				200		
5	750	(1)	2	5	糸発生	——
6	50			200	良好	膨れ発生
7	750	(2)	12	40	良好	膨れ発生
8		(3)	0.05		糸発生	——

[0033] (2) The through hole was filled up with the paste prepared in the adhesion (1) of the cured body and copper plating layer which were generated, such as workability at the time of being filled up to a through hole, with screen printing, and the situation of restoration was observed visually. At 150 **, heat this paste for 5 hours, stiffen it, grind the surface of the generated cured body with a ceramic buff after that, carry out soft etching of the resinous principle, and it ranks second, The copper plating layer of about 100-micrometer

thickness was formed on this cured body, and the electroless deposition method and the electrolytic plating method estimated the adhesion of a cured body and a copper plating layer by viewing and finger touch. A result is written together to Table 1.

[0034]According to the result of Table 1, in the examples 1-4 of an experiment included in the scope of the 1st invention, it was a result with good workability of restoration, situation of the paste with which it filled up, and adhesion. It was generated by air bubbles in the paste in which the content of the inorganic filler was filled up with the example 5 of an experiment which is less than the lower limit of the 1st invention. On the other hand, in the example 6 of an experiment which is less than the lower limit of the 1st invention, the content of filler metal was inferior to adhesion, and produced bulging in a part of copper plating layer. The mean particle diameter of the inorganic filler produced bulging in a part of copper plating layer similarly in the example 7 of an experiment exceeding the upper limit of the 3rd invention. The paste of the example 8 of an experiment whose mean particle diameter of an inorganic filler is less than the lower limit of the 3rd invention was inferior to mobility, and air bubbles generated it in the paste with which it filled up.

[0035](3) The same epoxy resin composition as the examples 1-8 of a correlation experiment of the ratio of the mean particle diameter of an inorganic filler and filler metal and the viscosity of a paste is used. To this resin composition, the following spherical silica was each blended for spherical copper powder (mean particle diameter of 10 micrometers; the Fukuda Metal Foil & Powder, Inc. make, trade name "CU-FN-10") 30 weight section as 380 weight sections and an inorganic filler as filler metal, and the paste was prepared.

** Mean particle diameter of 2 micrometers; Made in Tatsumori, a trade name "SO-E5"

** Mean particle diameter of 1 micrometer; **, a trade name "SO-E3"

** Mean particle diameter of 0.5 micrometer; **, a trade name "SO-E2"

** Mean particle diameter of 0.2 micrometer; **, a trade name "SO-E1"

[0036] S_1/S_2 is set to 0.1 by 0.2 and **, and is set to 0.05 by **, this experiment corresponds to the 4th invention, and about the mean particle diameter of an inorganic filler, when mean particle diameter of S_1 and filler metal is made into S_2 , it becomes 0.02 by ** at **. And when the viscosity at 25 ** of the prepared paste was measured with the revolving cylinder viscosity meter, in **, in 3300P and **, it was 3000P, was 2900P in **, and was 3200P at **. Thus, it turns out that 0.02 to 0.2 and the paste for through hole restoration which was excellent in workability with lower viscosity when it was especially 0.05-0.1 are obtained for S_1/S_2 .

[0037]

[Effect of the Invention]According to the 1st invention, the paste for through hole restoration excellent in the workability of the restoration to a through hole can be obtained. If this paste is used, the paste for through hole restoration will be excellent in the adhesion of the 1st cured body hardened and generated and the copper plating layer formed on this through hole, and will not produce exfoliation of a copper plating layer, bulging, etc. Generating of a crack [in / small / for contraction in the length direction of the through hole of the 2nd cured body in a solder reflow process / a buildup layer] is also suppressed. According to the 8th invention, it can check that it is a paste of the performance which was excellent in the 1st invention by the simple method.

[0038]In the inside of a through hole, and a through hole top at the printed wired board of the 9th invention, The 1st cured body and a copper plating layer do not exfoliate, and generating of the crack in a buildup layer and the 2nd cured body itself is also suppressed, and the densification of wiring and multilayering can be performed easily.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a mimetic diagram showing signs that provided the copper plating layer in the through hole end face, and the viahole was formed on it.

[Drawing 2] It is a mimetic diagram showing signs that avoided the through hole top and the viahole was formed.

[Drawing 3] It is a mimetic diagram showing peeling between a metal skin and the 1st cured body, and the situation of bulging.

[Description of Notations]

1; the portion which the multilayer substrate, 2; through hole, 3; copper plating layer, and 31; copper plating layer exfoliated, and blistered, 4; spherical copper powder, 5; spherical silica, 6; buildup layer, 7; viahole.

[Translation done.]